



TITLE:

# 有機デバイスの基礎科学と高機能化

AUTHOR(S):

梶, 弘典

---

CITATION:

梶, 弘典. 有機デバイスの基礎科学と高機能化. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2015, 2014: 20-23

ISSUE DATE:

2015-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/197647>

RIGHT:

## 有機デバイスの基礎科学と高機能化

Basic Science and Functionalization of Organic Devices

京都大学化学研究所 分子材料化学研究領域 梶 弘典

## 背景と目的

エレクトロルミネッセンス (electroluminescence, EL) とは、蛍光体に電場を加えると発光する現象をいう。有機蛍光体を用いる有機 EL は、スマートフォンや薄型テレビのディスプレイとしてすでに商品化されており、現在、フレキシブルディスプレイや次世代照明用光源への応用を目指した基礎研究が行われている。有機 EL 素子中においては、キャリアの再結合により一重項励起子が 25%、三重項励起子が 75% の割合で生成される。したがって、有機 EL 素子の高効率化のためには、大部分を占める三重項励起子を効率よく光に変換する工夫が必要となる。熱活性型遅延蛍光 (thermally activated delayed fluorescence, TADF) 材料は、三重項励起子を効率よく光に変換できるという特長を持つため、有機 EL 素子の発光材料として有用である[1]。当研究室では理論化学手法を応用することで、分子凝集体の理論解析[2]や有機 EL 材料の高性能化と新規材料開発に取り組んできた[3-5]。本研究では量子化学計算に基づいて、TADF 材料のシンプルな分子設計指針を見出し、青色 TADF 材料 (*m-bisCzTRZ*) を開発した[3]。ホスト薄膜中にドープすることで、*m-bisCzTRZ* は 54% の蛍光量子収率を示すことがわかった。過渡 PL 測定から、そのうち 34.3% が TADF に由来することがわかった。このように、*m-bisCzTRZ* は高い「三重項励起子→光」変換効率を示すことから、有機 EL 素子の発光材料として有用であると期待される。

## 実験

TADF は2つの過程、 $T_1 \rightarrow S_1$  への逆項間交差と、それに続く  $S_1 \rightarrow S_0$  への輻射失活として表される。最初の過程では、 $T_1 \rightarrow S_1$  逆項間交差は  $T_1 \rightarrow S_0$  無輻射失活と競争する。 $T_1 \rightarrow S_1$  逆項間交差を優先的に引き起こすためには、その速度を  $T_1 \rightarrow S_0$  無輻射失活速度よりも速くする必要がある。これには  $S_1$ 、 $T_1$  状態間のエネルギー差  $\Delta E_{ST}$  を小さくすることが有効である。 $S_1 \rightarrow S_0$  輻射失活は  $S_1 \rightarrow S_0$  無輻射失活と競争する。したがって、 $S_1 \rightarrow S_0$  輻射失活を優先させるためには、 $S_1 \rightarrow S_0$  輻射失活速度 ( $k_r$ )  $>$   $S_1 \rightarrow S_0$  無輻射失活 ( $k_{nr}$ ) となる分子設計が必要とされる。このように、TADF 材料の発光効率を向上させるためには、 $k_r$  と  $k_{nr}$  の速度差が大きくなるようにし、無輻射失活よりも輻射失活の方が起こりやすい励起状態を実現する必要がある。

$\Delta E_{ST}$  を小さくするためには、HOMO と LUMO を空間的に分断させるような分子設計が有効である。 $S_1$  ならびに  $T_1$  状態に対して HOMO-LUMO 遷移が支配的である場合、 $\Delta E_{ST}$  は

$$\Delta E_{ST} \approx 2 \int \phi_{HOMO}(\mathbf{r}_1) \phi_{LUMO}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} \phi_{HOMO}(\mathbf{r}_2) \phi_{LUMO}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (1)$$

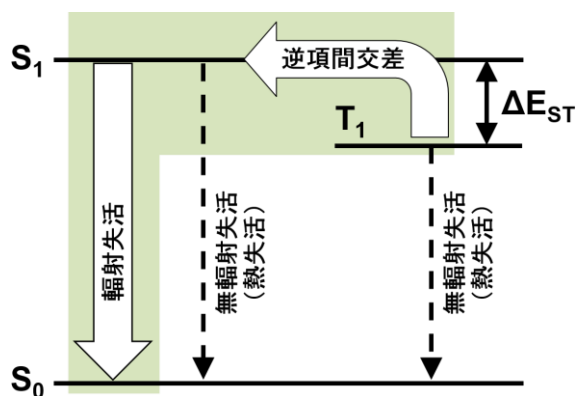


Figure 1. TADF 材料の励起子失活過程

と表せる。ここで、 $\phi_{\text{HOMO}}$  および  $\phi_{\text{LUMO}}$  はそれぞれ、HOMO および LUMO の分子軌道を表す。また、 $\mathbf{r}_1$  ならびに  $\mathbf{r}_2$  は位置座標を表す。(1)式から、 $\Delta E_{\text{ST}}$  を小さくするためには、HOMOとLUMOの重なり密度  $\phi_{\text{HOMO}}(\mathbf{r}_1)\phi_{\text{LUMO}}(\mathbf{r}_1)$  ( $\phi_{\text{HOMO}}(\mathbf{r}_2)\phi_{\text{LUMO}}(\mathbf{r}_2)$ ) を小さくすればよいことがわかる。そのためには、HOMO と LUMO の分子軌道を空間的に分断させるような分子設計が要求される。

$k_r$  は  $S_0$ - $S_1$  間の遷移双極子モーメント  $\mu_{10}$  と関係し、一般に、 $\mu_{10}$  が大きい分子は高い発光効率を示す。 $\mu_{10}$  は  $S_0$  状態と  $S_1$  状態の電子波動関数の重なり密度  $\rho_{10}$  を用いて

$$\mu_{10} = \int_{\mathbf{x}} \rho_{10}(\mathbf{x})(-e\mathbf{x})d\mathbf{x} \quad (1)$$

と表せる。 $\rho_{10}$  は位置座標  $\mathbf{x}$  を変数とする関数であり、3次元空間内の分布を表す。(1)式から、 $\rho_{10}$  が大きな値を持つ領域が広いとき、 $\mu_{10}$  も大きな値を持つことがわかる。HOMO-LUMO 遷移が支配的である場合、 $\rho_{10} \sim \phi_{\text{HOMO}}(\mathbf{x})\phi_{\text{LUMO}}(\mathbf{x})$ と近似できる。したがって、HOMO と LUMO の重なり密度が大きい分子は大きな  $k_r$  を示すと期待される。しかしながら、HOMO と LUMO の重なり密度を増大させると、 $\Delta E_{\text{ST}}$  の増大に伴って TADF の発現が阻害される。そのため、TADF 材料の分子設計には量子化学計算に基づく緻密な電子状態の制御が要求される。

本研究では Gaussian 09 プログラムを使用して  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $T_1$  状態を計算した。 $S_0$  状態の分子構造の最適化ならびに電子状態の計算には PBE0/6-31G(d)法を、 $S_1$ ,  $T_1$  状態の計算には時間依存密度汎関数法 (time-dependent density functional theory, TD-DFT) 法を用いた。得られた  $S_1$ ,  $T_1$  状態のエネルギーから  $\Delta E_{\text{ST}}$  を計算した。

## 結果・考察

図 2 に  $m$ -bisCzTRZ および  $p$ -bisCzTRZ の分子構造、HOMO ならびに LUMO を示す。 $p$ -bisCzTRZ は  $m$ -bisCzTRZ の構造異性体であり、 $m$ -bisCzTRZ とはトリフェニルトリアジン部位とカルバゾール部位との結合位置が異なっている。ここではトリフェニルトリアジン部位とカルバゾール部位との結合位置が HOMO と LUMO の空間重なりおよび  $\Delta E_{\text{ST}}$  に与える影響を調べるために、 $m$ -bisCzTRZ および  $p$ -bisCzTRZ の電子状態を比較

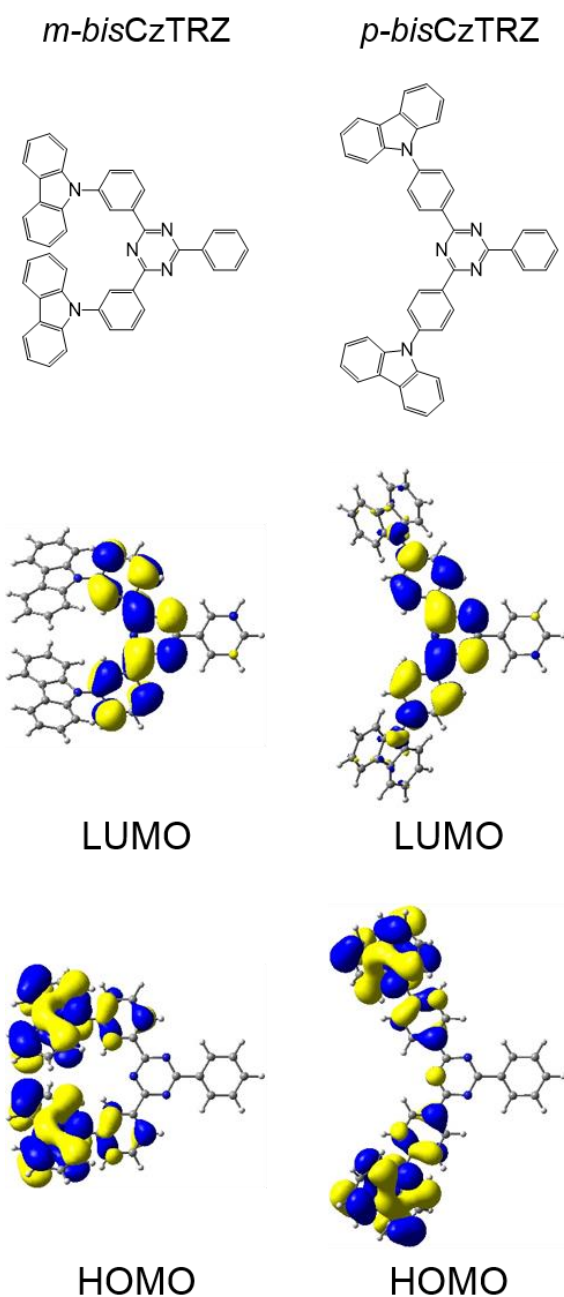


Figure 2. (a)  $m$ -bisCzTRZ および (b)  $p$ -bisCzTRZ の分子構造、HOMO ならびに LUMO

検討した。図 2 から、*m*-bisCzTRZ の方が HOMO と LUMO の空間重なりが小さいことがわかる。この空間重なりを反映して、 $\Delta E_{ST}$  の計算値は *m*-bisCzTRZ の方が小さい(*m*-bisCzTRZ : 0.195 eV; *p*-bisCzTRZ: 0.343 eV)。*m*-bisCzTRZ と *p*-bisCzTRZ の LUMO を比較すると、*p*-bisCzTRZ の方が広く分布していることがわかる。この理由を調べるために、

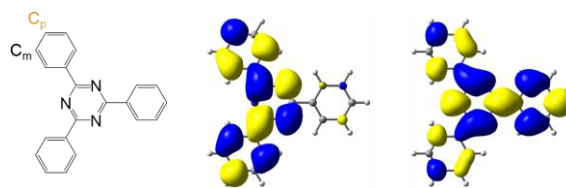


Figure 3. トリフェニルトリアジンの分子構造ならびに LUMO

トリフェニルトリアジンの基底状態の分子軌道を計算した。図 3 にトリフェニルトリアジンの二重に縮退した LUMO を示す。LUMO の分布は  $C_p$  の炭素上で大きく、 $C_m$  の炭素上で小さい。その結果、 $C_p$  の炭素にカルバゾールが導入された *p*-bisCzTRZ の方が、 $C_m$  の炭素に導入された *m*-bisCzTRZ よりも大きな LUMO の分布を示すと考えられる。このように、トリフェニルトリアジン部位とカルバゾール部位との結合位置を変えるだけで、HOMO と LUMO の空間重なりを制御し、 $\Delta E_{ST}$  を低減させることが可能である。

有機 EL 素子の発光材料としての有用性を調べるために、*m*-bisCzTRZ のドーブ薄膜 (6 wt% : DPEPO 共蒸着膜) の光物性を調べた。このドーブ薄膜の蛍光量子収率 (photoluminescence quantum yield, PLQY) は 54% であった。図 4 にストリークカメラで測定した、300 K と 5 K におけるドーブ薄膜の過渡 PL 減衰を示す。いずれの温度においても短寿命の強いピークと長寿命の減衰成分が観測された。長寿命成分の強度は温度上昇に伴い増大することから、長寿命成分は TADF に由来すると考えられる。過渡

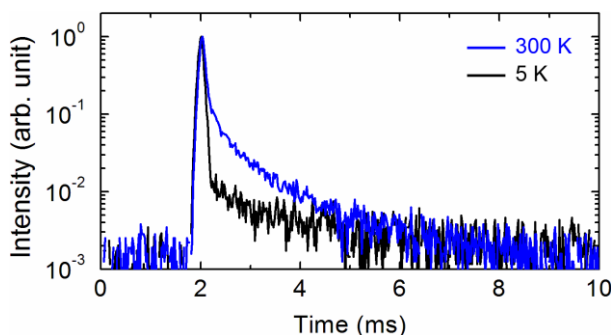


Figure 4. 6 wt % *m*-bisCzTRZ: DPEPO 共蒸着膜の PL 過渡減衰。

PL の測定結果から PLQY の内訳を見積もると、300 K では 19.7% ( $= \Phi_p$ ) が蛍光、34.3% ( $= \Phi_d$ ) が TADF に由来することがわかった。また、5 K で測定したリン光スペクトルと蛍光スペクトルから、 $\Delta E_{ST}$  は 0.09 eV と見積もられた。 $\Phi_p$  と  $\Phi_d$  の値から、次式により *m*-bisCzTRZ を発光材料として用いた有機 EL 素子の外部量子効率を概算できる。

$$\eta_{EQE} = \left[ 0.25\Phi_p + \left\{ 0.75 + 0.25(1 - \Phi_p) \right\} \frac{\Phi_d}{1 - \Phi_p} \right] \gamma \eta_{out} \quad (3)$$

ここで、 $\gamma$  ( $= 0-1$ ) ならびに  $\eta_{out}$  ( $= 0.2-0.3$ ) はそれぞれ、有機 EL 素子のキャリア再結合確率ならびに光取出し効率である。(3)式より、 $\eta_{EQE} = 7.2-10.8\%$  と見積もられた。通常の蛍光材料を用いた有機 EL 素子については  $\eta_{EQE} = 5-7.5\%$  であることから、*m*-bisCzTRZ は通常の蛍光材料を上回る EL 発光効率を示すと期待される。本研究では孤立した発光材料の電子状態を解析した。現在、Materials Studio のモジュールである Amorphous Cell、MS Forcite を使用し、分子凝集状態における電荷輸送・発光現象の解明に取り組んでいる。計算で得られた分子凝集状態に関しては、文献[2]等で用いた手法によりその妥当性を検討しつつある。理論計算による取り扱いを現実のデバイスに近づけることで、材料開発に役立つ理論体系を構築したいと考えている。

### <謝辞>

本研究は、総合科学技術会議により制度設計された最先端研究開発支援プログラムにより、日本学術振興会を通して助成された。ここに感謝の意を記す。

### 文 献

- [1] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, and C. Adachi, Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence, *Nature* **492**, 234 (2012).

### 発表論文

- [2] F. Suzuki, Y. Nishiyama, and H. Kaji, Clarification of isomeric structures and the effect of intermolecular interactions in blue-emitting aluminum complex Alq<sub>3</sub> using first-principles <sup>27</sup>Al NMR calculations, *Chem. Phys. Lett.* **605-606**, 1 (2014).
- [3] K. Shizu, Y. Sakai, H. Tanaka, S. Hirata, H. Kaji, and C. Adachi, Meta-linking Strategy for Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters with a Small Singlet-Triplet Energy Gap, *ITE Trans. On MTA*, in press.

### 参考論文

- [4] K. Shizu, M. Uejima, H. Nomura, T. Sato, K. Tanaka, H. Kaji, and C. Adachi, Enhanced Electroluminescence from a Thermally Activated Delayed-Fluorescence Emitter by Suppressing Nonradiative Decay, *Phys. Rev. Applied* **3**, 014001 (2015).
- [5] K. Shizu, H. Tanaka, M. Uejima, T. Sato, K. Tanaka, H. Kaji, and C. Adachi, Strategy for Designing Electron Donors for Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters, *J. Phys. Chem. C* **119**, 1291 (2015).